

PCT

世界知的所有機機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

G02B 5/30, 5/02, 5/18, G02F 1/1335 // C08J 5/18

(11) 国際公開番号 A1 WO99/34242

(43) 国際公開日

1999年7月8日(08.07.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP98/05869

JP

JР

JР

(22) 国際出願日

1998年12月24日(24.12.98)

(30) 優先権データ

特願平9/354503 特願平10/113418 特願平10/139832 1997年12月24日(24.12.97) 1998年4月23日(23.04.98)

1998年5月21日(21.05.98)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本石油株式会社(NIPPON OIL COMPANY, LIMITED)[JP/JP] 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目3番12号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 鈴木慎一郎(SUZUKI, Shinichiro)[JP/JP] 西村 涼(NISHIMURA, Suzushi)[JP/JP] 小松伸一(KOMATSU, Shinichi)[JP/JP]

〒231-0815 神奈川県横浜市中区千島町8番地

日本石油株式会社 中央技術研究所内 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人

弁理士 斉藤武彦, 外(SAITO, Takehiko et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目1番18号

赤坂大成ピル Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: LIQUID-CRYSTAL FILM

(54)発明の名称 液晶性フィルム

(57) Abstract

A light-diffusing liquid-crystal film produced by fixing the cholesteric or chiral smectic C-orientation whose helical axis is not uniformly parallel with the direction of the film thickness, and a liquid-crystal film produced by fixing the cholesteric or chiral smectic C-orientation whose helical axis is not uniformly parallel with the direction of the film thickness and whose helical pitches are not uniformly regular in the direction of the film thickness.

(57)要約

螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではないコレステリック又はカイラルスメクチックC配向を固定化して光拡散性の液晶フィルム、及び螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔でないコレステリック配向またはカイラルスメクチックC配向を固定化した液晶性フィルムを提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

明細書

液晶性フィルム

産業上の利用分野

本発明は新規液晶性フィルム及びその利用に関し、特に鏡面反射を抑制したコレステリック液晶性フィルム及びカイラルスメクチックC液晶性フィルム、偏光性を有する回折光を生ずることのできる新規液晶性フィルム、並びにそれらの利用に関する。

従来の技術

コレステリック液晶は、その内部の液晶分子が膜厚方向に螺旋を描くように規則的にねじれて配向しており、螺旋軸が膜厚方向と平行となることに由来する特異な光学的性質を有する。この特異な光学的性質は、特定の波長帯域における円偏光選択反射性である。この性質を利用して、非偏光の中から左右どちらかの円偏光のみを取り出す光学用途や、この作用が特定の波長帯域に限定されるために反射/透過光が着色することを利用した装飾用途への応用が考えられている。工業的な応用に際しては、コレステリック液晶を薄膜状に加工したコレステリック液晶性フィルムが、取り扱いやすく、加工性に優れているため応用範囲が広いとされている。

コレステリック液晶性フィルムの製法としては、例えば特開平6-18653 4号公報などに記載された方法が知られている。これら従来知られているコレス テリック液晶性フィルムは、螺旋軸が基板に垂直であり、螺旋のピッチに対応す る層構造が基板上に平板組織を形成しているものである。これら従来のコレステ リック液晶フィルムでは、入射光は鏡面反射され、反射光の輝度は視野角依存性 が大きく、鏡面反射領域外では輝度が急激に低下するものであった。

また、特開平1-133003号公報に記載されているように、コレステリック液晶層の螺旋軸が λ / 4 板に対し垂直となるようにコレステリック液晶層と λ / 4 板を積層することで直線偏光板を実現した例もある。しかしながらコレステリック液晶層の鏡面反射により外光が外偏光板に映り込み、偏光板としては視認

性に劣るという欠点があった。

上記の如き従来のコレステリック液晶性フィルムは、その表面が金属光沢を帯びており、鏡面をなしている。該フィルムをそれによる反射光を利用する用途に用いる場合、この鏡面反射のために反射光は特定の方向に限定されてしまい、他の方向では十分な輝度が得られないという課題があった。また、当該フィルムが選択反射する波長帯域は、ブルーシフト現象により視野角依存性が大きいため、反射光の色調が視野角により大きく変化してしまうという課題が生じていた。

通常、鏡面反射を抑制するには入射光・反射光を拡散する方法が広く知られているが、実現には対象物表面に拡散板を配置する必要があった。しかし、拡散板を配置するためには、新たにコストの増加、製造工程の増加等の問題が発生するため、拡散板を必要とせずに鏡面反射を抑制でき、視認性に優れ、視角依存性の少ないコレステリック液晶性フィルムが望まれている。

これらのことはカイラルスメクチックC液晶性フィルムにおいても同様であり、 カイラルスメクチックC液晶性フィルムにおいても、拡散板を必要とせずに鏡面 反射を抑制でき、視認性に優れ、視角依存性の少ないフィルムが望まれている。

次に回折格子は、分光光学などの分野で光の分光や光束の分割を行う目的で広く用いられている汎用光学素子である。回折格子は、その形状からいくつかの種類に分類され、光が透過する部分と透過しない部分を周期的に配置した振幅型回折格子、透過性の高い材料に周期的な溝を形成した位相型回折格子などに通常分類される。また、回折光の生じる方向に応じて透過型回折格子、反射型回折格子と分類される場合もある(末田哲夫著、光学部品の使い方と留意点、オプトロニクス社、ISBN 4-900474-03-7)。

上記の如き従来の回折格子では、自然光(非偏光)を入射した際に得られる回 折光として非偏光しか得ることができない。分光光学などの分野で頻繁に用いら れるエリプソメーターのような偏光光学機器では、回折光として非偏光しか得る ことができないため、光源より発した自然光を回折格子により分光し、さらにこ れに含まれる特定の偏光成分だけを利用するために、回折光を偏光子を通して用 いる方法が一般的に行われている。この方法では、得られた回折光のうちの約5 0%以上が偏光子に吸収されるために光量が半減するという問題があった。また そのために感度の高い検出器や光量の大きな光源を用意する必要もあり、回折光 自体が円偏光や直線偏光のような特定の偏光となる回折格子の開発が求められて いる。

発明の目的

本発明の目的は上記した従来技術の問題点を解決することにある。

本発明者等は、液晶分子の配向状態を精密に制御することでコレステリック液晶層及びカイラルスメクチックC液晶層中に拡散効果の高い領域を形成することに成功した。さらに詳しくは、液晶相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではないコレステリック配向及びカイラルスメクチックC配向を形成することにより、鏡面反射を抑制し、視認性に優れた光拡散性コレステリック液晶性フィルム及びカイラルスメクチックC液晶性フィルムを得ることに成功した。

また本発明者等は、液晶分子の配向状態を精密に制御することで、コレステリック液晶層中またはカイラルスメクチックC液晶層中に回折効率の高い領域を形成することに成功した。さらに詳しくは、コレステリック相またはカイラルスメクチックC相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔でないコレステリック配向またはカイラルスメクチックC配向を配向制御・固定化することにより、偏光回折格子として好適に機能する液晶性フィルムを得ることに成功した。

発明の要約

本発明は第1に、螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではないコレステリック 配向もしくはカイラルスメクチックC配向を固定化したことを特徴とする光拡散 性コレステリックもしくはカイラルスメクチックC液晶フィルムに関する。

また本発明は第2に、上記の液晶性フィルムからなる円偏光板に関する。

本発明は第3に、上記の液晶性フィルムとλ/4板を積層してなる直線偏光板に関する。

本発明は第4に、螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔でないコレステリック配向またはカイラルスメクチックC配向を固定化したことを特徴とする液晶性フィルムである。

発明の実施の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

まず本発明のコレステリック及びカイラルスメクチックC液晶性フィルムについてコレステリック液晶性フィルムを例に説明する。

本発明のコレステリック液晶性フィルムは、コレステリック配向における螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではない。このようなコレステリック配向の一例としては、通常のコレステリック配向における螺旋軸構造を疑似層構造と見なしたとき、当該層構造が不規則に湾曲、屈曲したような状態にコレステリック配向したものが挙げられる。このような状態を一般に指紋状組織と呼ぶが、本発明はこれに限られるものではない。

また指紋状組織を形成した際、そのコレステリック液晶層表面からはオイリーストリーク(oily streak)が観察される。

本発明のコレステリック液晶フィルムの一態様としては、上記のような指紋状 組織を有し、かつオイリーストリークを形成した層を有するフィルムが挙げられ る。当該フィルムについてさらに詳細に説明する。

本発明のコレステリック液晶性フィルムの製造方法としては、配向基板上に均一でモノドメインなネマチック配向性を示し、かつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子に所定量の光学活性化合物を加えたコレステリック液晶性高分子、または均一でモノドメインなコレステリック配向性を示し、かつその配向状態を容易に固定化できるコレステリック液晶性高分子を、塗布、乾燥、熱処理し、指紋状組織を有し、かつオイリーストリーク形成層を有するようにコレステリック配向を形成させ、その後冷却することによって、当該コレステリック配向を損なうことなく固定化して製造する方法がある。

ここで指紋状組織を有し、かつオイリーストリーク形成層を有するコレステリック配向は、液晶相系列で見た場合、平板組織を形成する通常のコレステリック相とその低温部である液晶転移点の間に通常存在する。またオイリーストリーク形成層は、本発明のフィルムにおいては配向基板側には通常少なく、空気界面側には多いという、コレステリック液晶フィルムの膜厚方向に分布があるものである。このような特性を利用することにより、具体的には当該フィルムの空気界面側を光入射面とすることにより、反射光の拡散効率が大きくなり、光拡散性、非

鏡面性、広視認性という効果を得ることができる。

次いでコレステリック液晶性高分子について説明する。当該液晶性高分子としてはネマチック液晶性またはコレステリック液晶性を示す、例えばポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶性高分子、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶性高分子を例示することができる。なかでも合成の容易性、透明性、配向・固定化の容易性、ガラス転移点などからポリエステル系液晶性高分子が望ましい。

次いでネマチック液晶性高分子にねじれを与えるために混合される光学活性化合物について説明する。代表的な例としてまず光学活性な低分子化合物を挙げることができる。光学活性を有する化合物であればいずれも本発明に使用することができるが、上記液晶性高分子との相溶性の観点から光学活性な液晶性化合物であることが望ましい。また光学活性化合物としては、次に光学活性な高分子化合物を挙げることができる。分子内に光学活性な基を有する高分子化合物であればいずれも使用することができるが、液晶性高分子との相溶性の観点から液晶性を示す光学活性な高分子化合物であることが望ましい。例として光学活性な基を有する液晶性のポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、あるいはポリペプチド、セルロースなどを挙げることができる。なかでもベースとなるネマチック液晶性高分子との相溶性から、芳香族主体の光学活性なポリエステルが望ましい。

以上のように本発明のコレステリック液晶性フィルムを形成するコレステリック液晶性高分子としては、ネマチック液晶性ポリエステルと光学活性な低分子液晶化合物との組成物、ネマチック液晶性ポリエステルと光学活性な液晶性ポリエステルとの組成物が好ましく用いられる。また、上記記載のネマチック液晶性ポリエステルと光学活性化合物からなる組成物以外にも、主鎖中に光学活性な基を有するコレステリック液晶性ポリエステルも好ましい例として挙げることができる。

本発明のコレステリック液晶性フィルムは、上記の如きコレステリック液晶性

高分子を透光性基板上に形成された配向膜上に配向・固定化して形成され、その 状態で通常使用される。

上記透光性基板としては、例えばガラス、透光性プラスチックフィルム、プラスチックシート、偏光フィルムなどを例示することができる。ガラスとしては、ソーダガラス、シリカコートソーダガラス、ホウケイ酸ガラスなどが用いられる。また、プラスチック基板としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどを用いることができる。

また配向膜としては、ラビング処理したポリイミドフィルムが好適に用いられるが、その他当該分野で公知の配向膜も使用することができる。また本発明においては、ポリイミド等を塗布することなく直接にラビング処理によって配向能を付与して得られるプラスチックフィルム・シートなども透光性基板として使用できる。なお配向処理の方法は特に制限されるものではないが、コレステリック液晶性分子を配向処理界面と一様に平行に配向させるものであればよい。

次いで透明性基板上に形成された配向膜上に、指紋状組織を有し、オイリーストリーク形成層を有するように適当なピッチ長のコレステリック液晶性高分子膜を形成する。

配向膜上にコレステリック液晶性高分子を塗布する手段としては、溶融塗布、 溶液塗布が挙げられるが、プロセス上溶液塗布が望ましい。

溶液塗布は、コレステリック液晶性高分子を所定の割合で溶媒に溶解し、所定 濃度の溶液を調製する。この際の溶媒は、用いるコレステリック液晶性高分子の 種類により異なるが、通常クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらとフェノール類との混合溶媒、ケトン類、エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、Nーメチルピロリドン、スルホラン、シクロヘキサン等の極性溶媒を用いることができる。また溶液の濃度は、用いるコレステリック液晶性高分子により異なるため一概には言えないが、通常5~50重量%の範囲、好ましくは7~30重量%の範

囲である。この溶液を配向膜上またはラビング処理などの配向処理を施した透光 性基板上に塗布する。

塗布の方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、カー テンコート法等を採用できる。

塗布後溶媒を乾燥により除去し、所定温度で、所定時間熱処理して指紋状組織を有し、かつオイリーストリーク形成層を有するコレステリック配向を完成させる。こうして得られたコレステリック配向を、コレステリック液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却することにより当該配向を損なうことなく固定化することができる。

このようにして得られるコレステリック液晶性フィルムは、赤外、可視、紫外 領域の光に対しピッチ長に応じた選択反射現象を示すと同時に、コレステリック 液晶層内部に形成された指紋状組織およびオイリーストリークにより、鏡面反射 を抑え、視角依存性が少なく、視認性が良いという特長を持つ。

上記特長を有する本発明のコレステリック液晶性フィルム及びカイラルスメクチックC液晶性フィルムの応用範囲は極めて広く、例えば偏光板を始めとする種々の光学用素子、光エレクトロニクス素子、装飾用材料として使用することができる。代表的な具体的用途としては、選択反射現象により特定の波長を得る光学素子もしくは特定の波長の光をカットする光学フィルター、円偏光板、1/4波長板と組み合わせることによる直線偏光板等が挙げられるが、これらはほんの一例である。

本発明のコレステリック液晶性フィルム及びカイラルスメクチックC液晶性フィルムは、特に鏡面反射が好ましくない用途、広い視認性を必要とする用途には、従来のコレステリック液晶性フィルム及びカイラルスメクチックC液晶性フィルムに比べ、極めて大きな改善効果が得られるものである。

次に本発明の偏光性を有する回折光を生ずることのできる新規液晶性フィルム について説明する。

本発明のこの液晶性フィルムは、螺旋軸方が膜厚方向に一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔でない。このような液晶性フィルムの一例としては、通常のコレステリック配向またはカイラルスメクチックC配向に

おける螺旋軸構造を疑似層構造と見なしたとき、当該層構造が規則的に湾曲、屈曲したような状態に配向したものが挙げられるが、本発明はこれに限られるものではなく、またこのような構造を形成するための手段も特に制限されない。

本発明のこの特異な液晶相構造を有する液晶性フィルムの製造方法としては、例えば膜厚方向に一様に平行な螺旋軸を有し、かつ膜厚方向に一様に等間隔な螺旋ピッチを有する前記した本発明のコレステリック配向またはカイラルスメクチック C 配向を固定化した高分子液晶性フィルムを形成した後、該フィルムに所望の回折パターンを転写する方法が挙げられる。転写する方法としては、例えば回折パターンを有する型を用意し、その型をフィルムに機械的手法によって転写する方法がある。この際、フィルムの表面のみに回折パターンの凹凸を転写するのではなく、フィルム内部の液晶構造を螺旋軸が膜厚方向に一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔ではないように変形させることが重要である。この所望のフィルム内部変形は、フィルムを加温条件下で回折パターンを転写することにより行うことができる。

回析パターンの転写は、通常当該パターンを有する型を用い、当該型の回折パターン面とコレステリック液晶層面またはカイラルスメクチックC液晶層面とを密着させ、特定の加熱加圧条件下、機械的手法によって行うことができる。

回折パターンを有する型としては、転写時における加温加圧条件下において当該回折パターンが損なわれる恐れがないものであれば特に制限されるものではなく、例えばガラス、金属、高分子フィルム等の基板上にコートしたAlやポリマー層に格子形状を形成した回折格子等を本発明に供することができる。また当該パターンを有する型としては、一般に市販されており、例えばEdmund Scientific社製Commercial Grade刻線式回折格子、透過型回折格子フィルム、JOBIN YVON社製Ruled Grating等などを本発明に供することもできる。なお本発明は、これらに特に限定されるものではない。

また上記機械的手法とは、温度・圧力を同時に加えることができる成形加工装置、具体的にはプレス機、圧延機、カレンダーロール、ラミネーター、スタンパーなどを用いることが挙げられる。

上記装置に回折パターンを有する面とコレステリック液晶層面またはカイラルスメクチックC液晶層面とを密着させた形態で供し、所定の加熱加圧条件下で一定時間保持する。その後、使用する液晶性高分子のガラス転移点以下まで冷却し、次いでコレステリック液晶層またはカイラルスメクチックC液晶層から回折パターンを有する型を剝離することによって、特異な液晶構造を有する本発明の液晶性フィルムを製造することができる。

上記加熱条件は、通常使用する液晶性高分子のガラス転移点以上、等方相が出現する温度以下の温度範囲に設定される。具体的に加熱温度範囲としては、用いられる装置、液晶の種類、フィルムの形態、回折パターンの型の材質などにより異なるため一概には言えないが、通常 $50 \sim 300$ °C、好ましくは $60 \sim 250$ °C、さらに好ましくは $70 \sim 200$ °C、最も好ましくは $90 \sim 180$ °Cの範囲である。

また上記加圧条件としては、液晶層、回折パターンを有する型の形態を損なわない圧力範囲にて行う。具体的に加圧圧力範囲としては、用いられる装置、液晶の種類、フィルムの形態、回折パターンの型の材質などにより異なるため一概には言えないが、通常 $0.3\sim500$ k g f / c m 2 、好ましくは $0.5\sim400$ k g f / c m 2 、さらに好ましくは $1\sim300$ k g f / c m 2 、最も好ましくは $2\sim200$ k g f / c m 2 の範囲である。

さらに上記加熱加圧条件下にてコレステリック液晶層またはカイラルスメクチックC液晶層および回折パターンを保持する時間は、用いられる装置、コレステリック液晶の種類、フィルムの形態、回折パターンの型の材質などにより異なるため一概には言えないが、通常 0.01秒以上、好ましくは 0.05秒~30分、さらに好ましくは 0.1秒~15分の範囲である。

ここで高分子液晶としては、前記したように、配向基板上に均一でモノドメインなネマチック配向性もしくはスメクチックC配向性を示し、かつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子に所定量の光学活性化合物を加えたコレステリック液晶性高分子、カイラルスメクチックC液晶性高分子、または均一でモノドメインなコレステリック配向性、カイラルスメクチックC配向性を示し、かつその配向状態を容易に固定化できるコレステリック液晶性高分子、カイラルスメ

クチックC液晶性高分子がある。

前記したような方法で螺旋軸が膜厚方向に一様に平行で、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔なコレステリック配向またはカイラルスメクチック C配向を損なうことなく固定化した後、得られた高分子液晶フィルムを先に説明した制御方法でもって回折パターンを転写することにより、本発明の液晶性フィルムを得ることができる。

また本発明の液晶性フィルムを製造する方法としては、上述の如き配向基板上に所望の回折パターンを転写しておく、または回折パターンを有する型自体を配向基板として用い、当該基板上に高分子液晶を塗布し、所定温度で、所定時間熱処理し、その後冷却する方法が挙げられる。

上記製造方法は、あくまでも例示であり本発明の液晶性フィルムは製造方法に よって限定されるものではない。

このようにして得られた液晶性フィルムの液晶高分子面には、液晶面を保護するためのオーバーコート層を形成することもできる。オーバーコート層は、特に制限されるものではないが、例えば硬化後光学的に等方性を示す接着剤等を用いることができる。オーバーコート層に接着剤を用いる場合、液晶性フィルムの液晶面を再剝離性基板を接着剤を介して接着し、接着剤硬化後、再剝離性基板を剝離することによりオーバーコート層を形成することができる。

上記再剝離性基板とは、再剝離性を有し、自己支持性を具備する基板であれば特に制限されるものではなく、該基板としては、通常剝離性を有するプラスチックフィルムが望ましい。ここでいう再剝離性とは、接着剤を介して液晶フィルムと再剝離性基板を接着した状態において、接着剤と再剝離性基板との界面で剝離できることを意味する。

また上記接着剤は、液晶性高分子面と再剝離性基板とを接着することができ、かつ再剝離性基板を剝離することができれば特に限定されない。硬化手段によって例えば光硬化型、電子線硬化型、熱硬化型などの接着剤が挙げられる。なかでもアクリル系オリゴマーを主成分とする光硬化型、電子線硬化型接着剤、エポキシ樹脂系の光硬化型、電子線硬化型接着剤が好適に用いられる。液晶性フィルムと再剝離性基板との接着の形態としては特に限定されるものではないが、該液晶

フィルムと該基板との間に層状の接着剤層を配するのが一般的である。かかる接

着剤層の厚さは特に限定されないが、通常 $1 \mu m \sim 30 \mu m$ 程度である。また該 接着剤には、本発明の効果を損なわない範囲で酸化防止剤、紫外線吸収剤などの 各種添加剤を配合してもよい。

また、当該液晶性フィルムは、フィルム内部の液晶分子の層構造によって回折 特性および偏光特性を発現することから、屈折率差のない接着剤を介することに より、回折特性および偏光特性を損なうことなく他の光学素子と積層することも できる。

このようにして得られる本発明の液晶性フィルムは、赤外、可視、紫外領域の 光に対し螺旋ピッチ長に応じた選択反射現象を示すと同時に、液晶層内部に形成 された回折パターンにより回折現象を生じ、かつ回折光が円偏光性を有するとい う、従来の高分子液晶フィルムには無い特異な特徴を有する。また、当該液晶性 フィルムでは、フィルム内部の液晶分子の層構造によって回折特性および偏光特 性を発現することから、例えば屈折率差のない接着剤を介して他の光学素子と積 層しても、当該フィルムの回折特性および偏光特性を損なうこともない。

以上の如き特異な光学特性を有する本発明の液晶性フィルムの応用範囲は極め て広く、例えば偏光板を始めとする種々の光学用素子、光エレクトロニクス素子、 装飾用材料として使用することができる。代表的な具体的用途としては、分光さ れた偏光を必要とする光学機器、回折現象により特定の波長を得る偏光光学素子 もしくは光学フィルター、円偏光板、1/4波長板と組み合わせることによる直 線偏光板等が挙げられるが、これらはほんの一例である。

本発明の液晶性フィルムは、特に分光された偏光を必要とする用途には、従来 の回折格子と偏光子の組み合わせに比べ、極めて大きな改善効果が得られるもの である。

実施例

以下に実施例を述べるが、本発明の液晶性フィルムはこれらに限定されるもの ではない。

実施例1

ガラス転移温度が80℃のR体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポ

リエステル組成物をラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜し、135℃で5分間熱処理したところ、緑色の非鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察(図1)から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではなく、指紋状組織およびオイリーストリークを形成する配向であることが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長 λ sが約550nm、選択反射波長帯域幅 Δ λ が約90nmの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

実施例2

ガラス転移温度が77℃のR体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポリエステル組成物をラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜し、130℃で5分間熱処理したところ、青色の非鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではなく、指紋状組織およびオイリーストリークを形成する配向であることが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長入 s が約500 n m、選択反射波長帯域幅Δ λ が約90 n mの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

実施例3

ガラス転移温度が77℃のR体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポリエステル組成物をラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜し、130℃で5分間熱処理したところ、赤色の非鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではなく、指紋状組織およびオイリーストリークを形成する配向であることが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長 λ sが約620nm、選択反射波長帯域幅 Δ λ が約110nmの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

比較例1

ガラス転移温度が80℃のR体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポ

リエステル組成物をラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィ ルム上にスピンコート法で成膜し、150℃で10分間熱処理したところ、緑色 の鏡面反射を呈するモノドメインなフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察および フィルム断面のTEM観察(図2)から、コレステリック液晶層の均一な螺旋ピ ッチが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V -570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長λsが約550nm、選 択反射波長帯域幅 Δ λ が約 9 0 n m の選択反射を示すコレステリック液晶層が形 成されていることが確認された。

比較例 2

ガラス転移温度が77℃のS体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポ リエステル組成物をトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜 し、145℃で10分間熱処理したところ、黄色の鏡面反射を呈するモノドメイ ンなフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、 コレステリック液晶層の均一な螺旋ピッチが確認できた。同フィルムを日本分光 (株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトルを測定したと ころ、中心波長λsが約590nm、選択反射波長帯域幅Δλが約110nmの 選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

実施例 4

鏡面反射の抑制、拡散効果を確認するために、図3のような光学系を暗室内に構築して光学測定を行った。供試サンプル面の法線方向を0度にとり、-45度の位置に固定した光源により供試サンプルを照明した。この時、ハロゲン光源を光ファイバーにより誘導し、光ファイバーの先端にコリメートレンズを取り付けることで平行光束による照明とした。輝度計としてトプコン(株)社製色彩輝度計BM-7を用いて、0度から80度までの範囲を5度刻みで反射輝度を測定した。供試サンプルとして、比較例1で得た鏡面反射を呈するコレステリック液晶性フィルムおよび実施例1のコレステリック液晶性フィルムを用いた。各フィルムにおける反射輝度の反射角依存性を測定した結果を図4に示す。

比較例1で得た鏡面反射を呈するフィルムでは、鏡面反射となる+45度では 光源像がサンプル表面に映り込んでしまっており、また、+45度以外の角度で は急激に輝度が低下しており視認性が悪かった。これに対し、実施例1で得たコ レステリック液晶性フィルムは、反射輝度の角度依存性が小さく、鏡面反射角以 外の角度でも十分な反射光が観測でき、鏡面反射角では光源の映り込みも少なく 視認性に優れていることがわかった。

実施例5

実施例2で得たコレステリック液晶性フィルムの円偏光度を、溝尻光学工業所製自動エリプソメータDVA-36VW型を用いて測定した。波長500nmにおける左右円偏光の透過率差が1:22.3と右円偏光の場合の方が高透過率で

あった。従って、当該コレステリック液晶性フィルムは、偏光度約91%の右円 偏光を透過し、左円偏光を反射する円偏光板として用いることができることが分 かった。また、当該コレステリックフィルム通常のを室内照明下で、比較例1の 鏡面反射を呈するコレステリック液晶性フィルムと目視により比較したところ、 実施例2で得られたコレステリック液晶性フィルムの方が外光の映り込みが少な いことが確認できた。これより、実施例2で得られたコレステリック液晶性フィ ルムは、外光の映り込みの少ない円偏光板として使用できることが分かった。 実施例6

実施例1で得られたコレステリック液晶性フィルム上に、(株)ポラテクノ社 製一軸延伸フィルム(ポリビニルアルコール製、リターデーション:140n m) を λ / 4 板として接着剤を介して貼合することで、直線偏光板を得た。当該 直線偏光板の偏光度を測定するために、グラントムソン・プリズムとして知られ る偏光子の吸収軸と、当該直線偏光板のλ/4板の遅相軸が±45度をなすよう にして、550nmにおける透過率を浜松ホトニクス(株)社製分光器PMA-11によりそれぞれ測定した。+45度をなしている場合の透過率と-45度を なした場合の透過率の比が1:31.5であったことから、当該直線偏光板の偏 光度が約93.8%であることが分かった。また、当該コレステリックフィルム と、比較例2で得られたコレステリック液晶性フィルムに(株)ポラテクノ社製 一軸延伸フィルム(ポリビニルアルコール製、リターデーション:140nm) を接着剤を介して貼合した直線偏光板を屋外の太陽光下で目視により比較したと ころ、当該実施例1で得られたコレステリック液晶性フィルムの方が外光の映り 込みが少ないことが確認できた。これより、実施例1で得られたコレステリック 液晶性フィルムは外光の映り込みの少ない直線偏光板として使用できることが分 かった。

実施例7

ガラス転移温度が80℃のR体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポリエステル組成物を、ラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜し、160℃3分間熱処理したところ、赤色の非鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面の

TEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではなく、指紋状組織およびオイリーストリークを形成する配向であることが確認できた。同フィルムを、日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長が λ sが約660nm、選択反射帯域幅 Δ λ が約110nmの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

実施例8

ガラス転移温度が90℃のS体光学活性を有する下記の組成式を有する液晶性ポリエステル(ポリマーAとB)の組成物を、ラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜し、180℃5分間熱処理したところ、緑色の非鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行ではなく、指紋状組織およびオイリーストリークを形成する配向であることが確認できた。同フィルムを、日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長が λ sが約540nm、選択反射帯域幅 $\Delta\lambda$ が約90nmの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

ポリマーA

ポリマーB

を重量比75:25で混合して得られる組成物

参考例1

ガラス転移温度が77℃のR体光学活性を有する下記の組成式をもつ液晶性ポリエステル組成物をラビングポリイミド層を有するトリアセチルセルロースフィルム上にスピンコート法で成膜し、130℃5分間熱処理したところ、青色の鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、カイラルスメクチックC相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行で、螺旋ピッチも膜厚方向に一様に等間隔であることが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長が λ sが約500nm、選択反射波長帯域幅 Δ λ が約90nmの選択反射が確認された。さらに、サンプルを30°傾斜させた場合の透過スペクトルを測定したところ、中心波長 λ sが約920nmのところにフルピッチバンドに相当する選択反射が確認されたことから、カイラルスメクチックC液晶相が形成されていることが確認された。

実施例 9

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム (900本/mm)の回折面と実施例1で得たコレステリック液晶性フィルムの液晶ポリマー面が向き合うように重ね、約100°に加熱したホットプレート上で、ゴムローラーを用いて約15kg/cm²の圧力で加圧した。次に、刻線式回折格子フィルムを取り除き、液晶ポリマー面にアクリル性オーバーコート剤 (屈折率1.53)によりオーバーコート層 (膜厚:約5μm)を形成し、液晶ポリマー表面に形成された凹凸面を埋めた。刻線式回折格子フィルムを取り除いた後の液晶性フィルムは、偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔ではないコレステリック配向を形成していることが確認された。

こうして得られた液晶性フィルムに、フィルム面内に垂直にHe-Neレーザー(波長632.8nm)を入射したところ、0°および約±35°の出射角にレーザー光が観察された。これより、液晶性フィルム内部に回折格子として機能する領域が形成されていることが確認された。

次に、偏光特性を確認するために、通常の室内照明下に得られた液晶性フィルムを置き、右円偏光板(右円偏光のみ透過)を介して観察したところ、虹色の反射回折光が観察され、偏光板なしで観察した場合の明るさとほぼ同じであった。これに対し、左円偏光板(左円偏光のみ透過)を介して観察したところ、暗視野となり、虹色の反射回折光は観察されなかった。これより、液晶性フィルムの回

折光が右円偏光であることが確認された。

以上のことより当該液晶性フィルムによって、右円偏光の回折光が得られるこ とが判明した。

実施例10

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム (900本/mm)の回折面と参考例1で得たカイラルスメクチックC液晶性フ ィルムの液晶ポリマー面が向き合うように重ね、約90°に加熱したホットプレ ート上で、ゴムローラーを用いて約20kg/cm²の圧力で加圧した。次に、 刻線式回折格子フィルムを取り除き、液晶ポリマー面にアクリル性オーバーコー ト剤(屈折率1 53)によりオーバーコート層(膜厚:約5μm)を形成し、 液晶ポリマー表面に形成された凹凸面を埋めた。刻線式回折格子フィルムを取り 除いた後の液晶性フィルムは、偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察 から、カイラルスメクチックC液晶相における螺旋軸方位が一様に平行ではなく、 かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔ではないカイラルスメクチックC配向 を形成していることが確認された。

このようにして得られた液晶性フィルムに、フィルム面内に垂直にHe-Ne レーザー(波長632.8nm)を入射したところ、0° および約±35° の出 射角にレーザー光が観察された。これより、回折格子として機能していることが 確認された。これより当該液晶性フィルム内部に回折格子として機能する領域が 形成されていることが確認された。

次に、偏光特性を確認するために、通常の室内照明下に当該液晶性フィルムを 置き、右円偏光板(右円偏光のみ透過)を介して観察したところ、虹色の反射回 折光が観察され、偏光板なしで観察した場合の明るさとほぼ同じであった。これ に対し、左円偏光板(左円偏光のみ通過)を介して観察したところ、暗視野とな り、虹色の反射回折光は観察されなかった。これより、液晶性フィルムの回折光 が右円偏光であることが確認された。

以上のことから、上記の如くとして得られた液晶性フィルムから右円偏光の回 折光が得られることが判明した。

実施例11

実施例10で得られた液晶性フィルム上に、ポラテクノ社製一軸延伸フィルム (ポリビニルアルコール製、リターデーション:140nm)をλ/4波長板として、アクリル性接着剤を介して貼合し、積層体を得た。

得られた積層体の $\lambda/4$ 波長板側に、サンリッツ社製偏光板 HLC2-55 18を重ねて観察したところ、 $\lambda/4$ 波長板の遅相軸と偏光板吸収軸が45°をなす時に暗視野が得られた。また、 $\lambda/4$ 波長板の遅相軸と偏光板透過軸が45°をなす時に明視野が得られ、液晶性フィルムの緑色選択反射光が観察された。また、ハロゲン光を照射した場合、虹色の回折光が観察された。

これより、実施例1で得られた液晶性フィルムと λ /4波長板の積層体による回折光が直線偏光であることが確認され、当該積層体が直線偏光回折格子として機能することが確認された。

参考例2

ガラス転移温度が120 CのR体光学活性化合物を含有する液晶性ポリエステル組成物をラビングポリイミド層を有するトリアセテートフィルム上にスピンコート法で成膜し、150 C5 分間熱処理したところ、金色の鏡面反射を呈するフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行で、螺旋ピッチも膜厚方向に一様に等間隔であることが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570 にて透過スペクトル測定したところ、中心波長 λ sが約600nm、選択反射波長帯域幅 Δ λ が約100nmの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

参考例3

R体光学活性な基を有するアクリル系コレステリック液晶性化合物をラビングポリイミド層を有するポリエチレンナフタレートフィルム上にスピンコート法で成膜し、140 C 5 分間熱処理したところ、金色の鏡面反射を呈するフィルムが得られた。このフィルムを窒素雰囲気下で紫外線照射することにより架橋したところ、ガラス転移温度 150 C のコレステリック配向を保持したフィルムが得られた。偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が、膜厚方向に一様に平行で、螺旋ピッチも膜厚方向に一様

に等間隔であることが確認できた。同フィルムを日本分光(株)製紫外可視近赤外分光光度計V-570にて透過スペクトル測定したところ、中心波長 λs が約610nm、選択反射波長帯域幅 $\Delta \lambda$ が約100nmの選択反射を示すコレステリック液晶層が形成されていることが確認された。

比較例3

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム(900本/mm)の回折面と比較例2で得たコレステリック液晶性フィルムの液晶ポリマー面が向き合うように重ね、伸栄産業社製26トンプレスのプレート上に乗せ、参考例1で用いた液晶性高分子のガラス転移点以下の温度で100kg/сm²の条件で加熱加圧し、5分間保持した。次に、プレスから取り出し、室温まで冷却後、刻線式回折格子フィルムを取り除いたところコレステリック液晶高分子層に回折パターンは転写しなかった。刻線式回折格子フィルムを取り除いた後の液晶性フィルムは、偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が一様に平行であり、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔であるコレステリック配向に変化がないことが確認された。

比較例 4

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム (900本/mm)の回折面と比較例2で得たコレステリック液晶性フィルムの 液晶ポリマー面が向き合うように重ね、伸栄産業社製26トンプレスのプレート 上に乗せ、参考例1で用いた液晶性高分子の等方相転移温度以上の温度、100 kg/cm²の条件で加熱加圧し、5分間保持した。次に、プレスから取り出し、室温まで冷却後、刻線式回折格子フィルムを取り除いたところコレステリック配向は、コレステリック液晶相より高温部にある等方相に変化し、コレステリック 配向は保持されていなかった。

実施例13

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム (900本/mm)の回折面と参考例2で得たコレステリック液晶性フィルムの 液晶ポリマー面が向き合うように重ね、東京ラミネックス社製ラミネーターDX

こうして得られた液晶性フィルムは、偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔ではないコレステリック配向を形成していることが確認された。

当該液晶性フィルムに、フィルム面内に垂直にHe-Neレーザー(波長632.8nm)を入射したところ、0°および約±35°の出射角にレーザー光が 観察された。これより、コレステリック液晶性フィルム内部に回折格子として機 能する領域が形成されていることが確認された。

次いで偏光特性を確認するために、通常の室内照明下に当該液晶性フィルムを置き、右円偏光板(右円偏光のみ透過)を介して観察したところ、虹色の反射回 折光が観察され、偏光板なしで観察した場合の明るさとほぼ同じであった。これ に対し、左円偏光板(左円偏光のみ透過)を介して観察したところ、暗視野となり、虹色の反射回折光は観察されなかった。これより、当該液晶性フィルムの回 折光が右円偏光であることが確認された。

比較例 5

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム (900本/mm)の回折面と参考例2で得たコレステリック液晶性フィルムの液晶ポリマー面が向き合うように重ね、東京ラミネックス社製ラミネーターDX -350を用い、135 \mathbb{C} 、0.2 k g/c m²、ロール接触時間0.5秒の条件で加熱加圧を行った。次に、室温まで冷却後、刻線式回折格子フィルムを取り除くとコレステリック液晶高分子層に回折パターンが僅かに転写した液晶性フィルムが得られた。この液晶高分子面にアクリル性オーバーコート剤(屈折率1.53)によりオーバーコート層(膜厚:約5 μ m)を形成し、液晶ポリマー表面

に形成された凹凸面を埋めたところ回折パターンは見えなくなった。刻線式回折格子フィルムを取り除いた後の液晶性フィルムは、偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が一様に平行であり、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔であるコレステリック配向に変化がないことが確認された。

実施例14

エドモンド・サイエンティフィック・ジャパン社製刻線式回折格子フィルム (900本/mm)の回折面と参考例3で得たコレステリック液晶性フィルムの液晶ポリマー面が向き合うように重ね、日立機械エンジニアリング社製圧延機を用い、170 $^{\circ}$ $^$

こうして得られた液晶性フィルムは、偏光顕微鏡観察およびフィルム断面のTEM観察から、コレステリック相における螺旋軸方位が一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に一様に等間隔ではないコレステリック配向を形成していることが確認された。

この液晶性フィルムに、フィルム面内に垂直にHe-Neレーザー(波長632.8nm)を入射したところ、0°および約±35°の出射角にレーザー光が 観察された。これより当該液晶性フィルム内部に回折格子として機能する領域が 形成されていることが確認された。

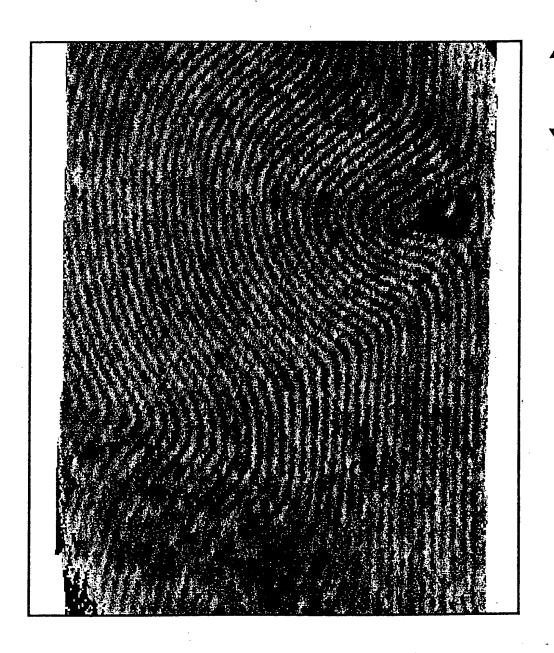
次いで偏光特性を確認するために、通常の室内照明下に当該液晶性フィルムを置き、右円偏光板(右円偏光のみ透過)を介して観察したところ、虹色の反射回折光が観察され、偏光板なしで観察した場合の明るさとほぼ同じであった。これに対し、左円偏光板(左円偏光のみ透過)を介して観察したところ、暗視野となり、虹色の反射回折光は観察されなかった。このことより当該液晶性フィルムの回折光が右円偏光であることが確認された。

図面の簡単な説明

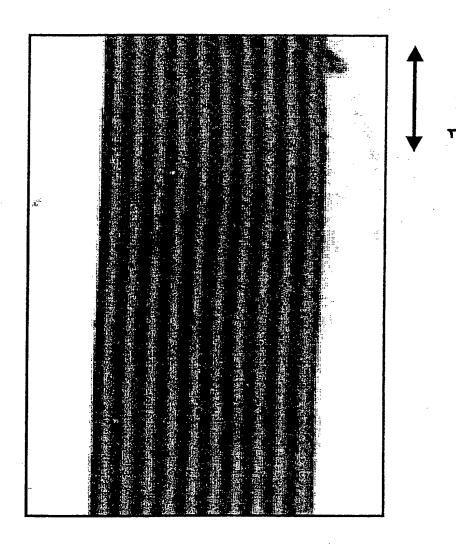
- 図1は実施例1のフィルム断面のTEM観察像を示す。
- 図2は比較例1のフィルム断面のTEM観察像を示す。
- 図3は実施例4に記した光学測定系の構成を示す概略図である。
- 図4は実施例4に記した反射率測定結果を示す線図である。

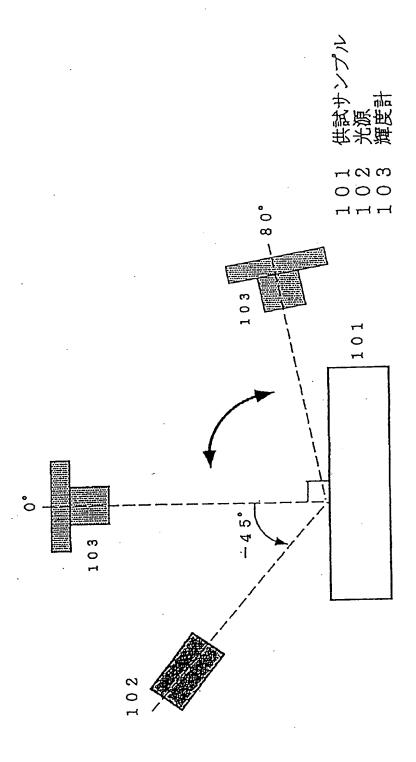
請求の節囲

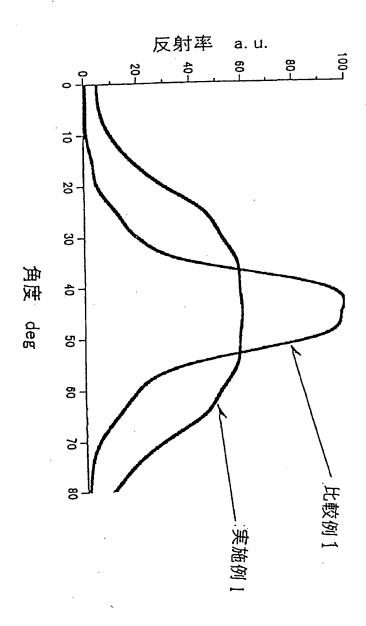
- 1. 螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではないコレステリック配向またはカイラルスメクチック C配向を固定化したことを特徴とする液晶性フィルム。
- 2. 螺旋軸方位が膜厚方向に一様に平行ではなく、かつ螺旋ピッチが膜厚方向に 一様に等間隔でないコレステリック配向またはカイラルスメクチック C 配向を固 定化したことを特徴とする液晶性フィルム。
- 3. コレステリック液晶層またはカイラルスメクチックC液晶層に回折パターンを転写することを特徴とする請求項1、2記載の液晶性フィルムの製造方法。
- 4. コレステリック液晶層またはカイラルスメクチックC液晶層が、液晶性高分子から形成されることを特徴とする請求項3記載の液晶性フィルムの製造方法。
- 5. 液晶性高分子のガラス転移点以上、等方相転移温度以下の温度範囲、0.3 ~500kgf/cm²の圧力範囲で回折パターンを転写することを特徴とする請求項3、4記載の液晶性フィルムの製造方法。
- 6. 請求項1又は2記載の液晶性フィルムからなる光拡散性フィルム。
- 7. 請求項1又は2記載の液晶性フィルムからなる円偏光板。
- 8. 請求項1又は2記載の液晶性フィルムと λ/4 板を積層してなる直線偏光板。



2 µ m







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP98/05869

						
A. CLAS	A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl G02B5/30, G02B5/02, G02B5/18, G02F1/1335 // C08J5/18					
According	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
	OS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ G02B5/02, G02B5/18, G02B5/30, C08G63/00-63/91						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCU	JMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where a	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Relevant to claim No.			
X Y	JP, 61-197629, A (Nippon Oi 1 September, 1986 (01. 09. 8		1, 2, 6, 7			
A	Page 3, upper right column,	line 9 to lover left	8 3-5			
n	column, line 14 & EP, 196785, A & US, 4652	·	3-5			
х	JP, 63-6021, A (Nippon Oil	Co., Ltd.).	1, 2, 6, 7			
Y	12 January, 1988 (12. 01. 88	3),	8			
A	Page 3, upper right column, & EP, 251688, A & US, 4746	lines 10 to 20	3-5			
Х	JP, 1-65124, A (Nippon Oil	Co., Ltd.),	1, 2, 6, 7			
Y	10 March, 1989 (10. 03. 89),		8			
A	Fig. 3 & EP, 306339, A &		3-5			
Х	JP, 8-209127, A (Fuji Photo	Film Co., Ltd.),	1, 6, 7			
Y	13 August, 1996 (13. 08. 96)	,	2, 8			
A	Claim 2 (Family: none)	·	3-5			
	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other			ion but cited to understand vention immed invention cannot be it to involve an inventive step immed invention cannot be when the document is			
means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family "output description of the international filing date but later than the priority date claimed "output description of the same patent family			nt nily			
Date of the actual completion of the international search 26 March, 1999 (26. 03. 99) Date of mailing of the international search report 6 April, 1999 (06. 04. 99)						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05869

			·
C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No
Y A	JP, 6-281814, A (Philips Electronics N.V.) 7 October, 1994 (07. 10. 94), Claims 1, 2; Par. No. [0038] & EP, 606940, A2 & US, 5506704, A & US, 5793456, A		2, 8 3-5
X Y A	JP, 7-333424, A (Consortium für Electrochemische Industry GmbH.), 22 December, 1995 (22. 12. 95) & EP, 685749, A1 & US, 5683622, A		1, 2, 6, 7 8 3-5
A	JP, 57-165480, A (Consortium für Electroche Industry GmbH.), 12 October, 1982 (12. 10. 82) & EP, 60335, A & US, 4410570, A	emische	1-8
A	JP, 6-186534, A (Nippon Oil Co., Ltd.), 8 July, 1994 (08. 07. 94) (Family: none)		1-8
			•
į			
			·

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際出願番号 PCT/JP98/05869

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl G02B 5/30, G02B 5/02, G02B 5/18, G02F 1/1335 // CO8J 5/18 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl° G02B 5/02, G02B 5/18, G02B 5/30, C08G 63/00-63/91 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1998年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 JP, 61-197629, A (日本石油株式会社), X Y 1, 2, 6, 7 1. 9月. 1986 (01. 09. 86), 8 第3頁右上欄第9行目-左下欄第14行目, 3-5 &EP, 196785, A&US, 4652626, A 1, 2, 6, 7 JP, 63-6021, A (日本石油株式会社), 12.1月.1988 (12.01.88), 8 3-5 第3頁右上欄第10行目-第20行目, &EP, 251688, A&US, 4746722, A X C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。 * 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 もの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 論の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 0 6.04.99 26.03.99 国際調査機関の名称及びあて先 2 H 9514 特許庁審査官(権限のある職員) 日本国特許庁(ISA/JP) 里村 **禾川**光 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 6530

BEST AVAILABLE COPY

国際調査報告

*出願番号 PCT/JP98/05869

C (続き). 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
X Y A	JP, 1-65124, A (日本石油株式会社), 10.3月.1989 (10.03.89), 第3図, &EP, 306339, A&US, 5081221, A	1, 2, 6, 7 8 3-5		
X Y A	JP, 8-209127, A (富士写真フイルム株式会社), 13.8月.1996 (13.08.96), 請求項2 (ファミリーなし)	1, 6, 7 2, 8 3-5		
Y A	JP, 6-281814, A (フィリップス エレクトロニクス ネムローザ フェンノートシャップ), 7.10月.1994 (07.10.94), 請求項1-2, 第38段落, &EP, 606940, A2&US, 5506704, A &US, 5793456, A	2, 8 3-5		
X Y A	JP, 7-333424, A (コンソルテイウム フュール エレクトロケミツシエ インズストリー ゲゼルシャフト ミツト ベシュレンクテル ハフツング), 22.12月.1995 (22.12.95), &EP, 685749, A1&US, 5683622, A	1, 2, 6, 7 8 3-5		
A	JP, 57-165480, A (コンゾルテイウム・フユール・エレクトロヒエーミツシエ・インズストリー・ゲゼルシャフト・ミツト・ベシュレンクテル・ハフツング), 12.10月.1982(12.10.82)&EP, 60335, A&US, 4410570, A	1-8		
A	JP, 6-186534, A (日本石油株式会社), 8.7月.1994 (08.07.94) (ファミリーなし)	1-8		
		-		